

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-504778
(P2000-504778A)

(43) 公表日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 D 11/00

識別記号

F I
C 0 9 D 11/00

テマコード* (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-529884
(86) (22) 出願日 平成9年2月18日 (1997.2.18)
(85) 翻訳文提出日 平成10年8月21日 (1998.8.21)
(86) 国際出願番号 P C T / G B 9 7 / 0 0 4 4 9
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 3 1 0 7 1
(87) 国際公開日 平成9年8月28日 (1997.8.28)
(31) 優先権主張番号 9 6 0 3 6 6 7 . 8
(32) 優先日 平成8年2月21日 (1996.2.21)
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 コウツ・ブラザーズ・ピーエルシー
イギリス、B R 5 3 P P ケント、オー
ピントン、セイント メアリー クレイ、
クレイ アヴェニュー
(72) 発明者 カイガー、ナイジェル・アントニー
イギリス、B A 5 1 B E、サマセット、
ウェルズ、ウッキー ホール、ハースト
パッチ、イースト サイド 4
(72) 発明者 セルマン、ハートリー・デーヴィッド
イギリス、B S 18 3 J N、プリストル、
ソルトフォード、バス ロード 562、
ウェイサイド コテージ
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線硬化性インク組成物

(57) 【要約】

UV硬化性インクジェット組成物は、多官能価のアルコキシまたはポリアルコキシアクリレート単量体 (80重量%乃至95重量%) と、光重合開始剤 (例えば、1重量%乃至15重量%) と、望ましくは着色剤 (例えば、1重量%乃至10重量%) とを含有する。

(2)

【特許請求の範囲】

1. 多官能価のアルコキシおよび／または多官能価のポリアルコシアクリレート単量体80重量%乃至95重量%と、光重合開始剤とを含有する放射線硬化性インクジェット組成物。
2. 光重合開始剤を1重量%乃至10重量%含有する請求項1の組成物。
3. さらに着色剤を含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
4. 着色剤を1重量%乃至10重量%含有する請求項3の組成物。
5. 着色剤が顔料を含む請求項3または請求項4の組成物。
6. アクリレート単量体が、ジ-またはトリ-アクリレートを含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
7. アクリレート単量体が、エトキシ化、ポリエトキシ化、プロポキシ化、および／またはポリプロポキシ化物を含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
8. さらに光重合開始剤を含有する前記いずれかの請求項記載の組成物。
9. 光重合開始剤がアミンまたはアミノベンゾエート光重合開始剤を含有する請求項8の組成物。
10. さらに界面活性剤を含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
11. 界面活性剤を0.1重量%乃至10重量%含有する請求項10の組成物。
12. 界面活性剤が非イオン系界面活性剤を含有する請求項10または請求項11の組成物。
13. 有機溶剤を総量で全組成物の10重量%未満、好ましくは5重量%未満、さらに好ましくは1重量%未満、特に0.1重量%未満含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
14. 圧電プリントヘッドおよび上記のいずれかの請求項の組成物からなるインクを具備するプリンタを用いるインクジェット印刷方法。

(3)

【発明の詳細な説明】**放射線硬化性インク組成物**

本発明は放射線硬化性インクジェット組成物に関する。

インクジェット印刷は短期耐用のラベル印刷等に適している。この印刷法に使用されるインクは、一般に、低粘度で、有機系または水系の溶剤を用いている。いずれの場合も溶剤含有率は比較的高い。

高濃度の有機溶剤を用いると、乾燥工程で生じるその蒸気が環境汚染や健康および安全面の被害を引き起こすおそれがある。

他方、水系でも問題がある。乾燥工程での水の蒸発が難しい。また、濡れ性の良くない表面ではインクのなじみが悪いという傾向がある。

こうした問題、特に溶剤に関する問題を解決する一手段として、ホットメルトインクの使用が考えられる。しかしながら、印刷後のインク膜の耐久性が多くの場合充分ではない。

本出願人等は、インクジェット方式に紫外線硬化性のインクを用いることが前記問題を解決するよい方法であると考える。

一方、これに関しては、ラベル法に代えてより経済性の高いシルクスクリーン印刷によりポリエチレンやPETからなるボトルに直接印刷することが広く行われているという事実がある。しかしながら、この方法も紙ラベルに印刷する従来法と比べると印刷の品質が劣る。したがって、ポリマーからなる基材の湾曲した面に短い乾燥時間で高品位に直接印刷できる方法が求められている。

この目的を達成可能な方法の一つとして、紫外線硬化性等の放射線硬化性インクを用いたインクジェット印刷が挙げられる。

紫外線硬化性インクにおいては、一般に単量体や低重合体をベースとしたビヒクルが使用されている。しかしながら、そのような高分子材料では、有機溶剤を用いないかぎり、前記使用目的のための紫外線硬化性インクジェット用インクに要求される低粘度は得られない。重合可能な単量体は、原理上は、低粘度を発現させるに適しているが、十分に毒性が低く、高い熱安定性を有し、さらには、硬

化によって十分な可撓性と強度を持つ膜を形成する適当な単量体を見い出さなけ

(4)

ればならないという問題がある。

この問題は、本発明の、アルコキシまたはポリアルコキシアクリレート単量体と光重合開始剤と着色剤とを含有する紫外線硬化型インクの考案によって解決された。

極性成分と重合性単量体を含有する紫外線硬化性インクジェット用インクはEP-A-0465039に開示されている。しかしながら、これは前述の要求を満たしていない。このインクは、静電プロセスによりインクを導くいわゆる連続ヘッドを用いるため、極性成分を含んでいる。さらに、この印刷法に使用できるとされる単量体や低重合体の多くは重大な健康上と安全上の問題をはらんでいる。したがって、EP-A-0465039に開示されたインクに使用されている極性材料と粘度調整剤を用いないことが、環境と毒性の見地からは極めて望ましいことである。

同様の非極性インクは、EP-A-0465309と関連するEP-A-0540203にも開示されている。両者とも単官能価および多官能価アクリレート単量体を用いようとしている。エトキシル化された単官能価と三官能価（二官能価を除く）物が詳述されている。これらの文献には、また、インクが、二官能価物を70重量%まで適宜含有でき、また、10重量%まで三官能価物を適宜含有できることが記載されている。単量体を用いた別の組成物がUS-A-4303924に記載されているが、これは不活性雰囲気での適用が要求されるとされている。

US-A-5270368には、少量のエトキシアクリレート単量体を含有するプリント回路基板用の紫外線硬化型フォトレジストが開示されている。

このように、低毒性および／または低刺激性で高品位印刷が可能な低粘度の放射線硬化性インクジェット組成物を開発する必要が未だ残されている。

前記の諸問題を解決し、前記の目的に合致する新形態のインクが考案された。すなわち、本発明の一つは、80重量%乃至95重量%の多官能価アルコキシおよび／または多官能価ポリアルコキシアクリレート単量体と、光重合開始剤とを含有する放射線硬化性インクジェット組成物を提供するものである。

アクリレート単量体、光重合開始剤、および着色剤の各含有量は、用いる装置や用途によって変化する。しかしながら、典型的には、光重合開始剤の量は全組

(5)

成物の1重量%乃至15重量%である。

多官能価のアルコキシまたはポリアルコシアクリル単量体は、1種またはそれ以上のジ-またはトリ-アクリレートからなるのが望ましい。しかしながら、より高い官能価を持つアルコキシまたはポリアルコシアクリレート単量体も、単独あるいは1種またはそれ以上の二および/または三官能価物とともに使用可能である。唯一要求されるのは、多官能価物（アルコキシル化+ポリアルコキシル化）の合計量が全組成物の80重量%乃至95重量%の範囲にあることである。アルコキシル基の数が、単量体1分子当たり1個から20個であることが望ましい。また、アルキレンオキシ基はC₂~C₄のアルキレンオキシ基であることが望ましい。エトキシ（EO）またはプロポキシ（PO）基であるとさらに望ましい。

適した多官能価のアルコキシまたはポリアルコシアクリレートは、アルコキシル化物、望ましくは次のエトキシル化またはプロポキシル化物から選択することができる。すなわち、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、トリメチルプロパントリアクリレートおよびグリセリルトリアクリレートから選択することができる。

本発明の組成物は、また、必要に応じて、単官能価のアルコキシまたはポリアルコシアクリレート単量体を、例えば全組成物の10重量%まで含むことができ、この単量体は、1種またはそれ以上のアルコキシル化物、例えば次のエトキシル化またはプロポキシル化物から選択することができる。すなわち、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アルキルアクリレート、ノニルフェノールアクリレートおよびポリエチレンまたはポリプロピレングリコールアクリレートから選択することができる。

本発明の組成物は、また、必要に応じて、例えば、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、N-ビニルピロリドン、エチルジグリコールアクリレート、イソブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、

ブタンジオールモノアクリレート、β-カルボキシエチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、2-ヒドロキ

(6)

シエチルメタクリレート、二官能価（メタ）アクリル酸エステル、例えばヘキサンジオールジ-（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートおよびトリエチレングリコールジメタクリレートの1種またはそれ以上から選ばれた単官能価または多官能価のいずれかの非アルコキシ放射線硬化性単量体を、望ましくは全組成物の5重量%を超えない範囲で含むことができる。しかしながら、このような非アルコキシ単量体を完全に除外することが最も望ましい。

多種多様な光重合開始剤が商用的に入手可能であり、厳密な選定ではないが適当な種類を挙げるならば、キサントンまたはチオキサントン系、ベンゾフェノン系、キノン系およびホスフィンオキシド系がある。時には主光重合開始剤と共に開始助剤を添加することが望ましく、アミンまたはアミノベンゾエート系開始剤の使用は特に望ましい。その場合、全光重合開始剤（主光重合開始剤プラス開始助剤）の量が前記の望ましい範囲内であることが望ましい。例えば、典型的な開始助剤はアミノベンゾエートやアクリルアミン開始助剤であり、これらは一般にキサントン／チオキサントン系の主重合開始剤とともに使用される。

最も広く言えば、本発明は放射線硬化性インクジェット組成物を提供するものである。すなわち、紫外線（UV）または電子ビーム線などの適当な放射線を照射することによって硬化する組成物である。そのような組成物は単に着色剤を添加可能な実質的に無色の硬化性ワニスまたは実質的に無色の放射線硬化性基剤であってもよい。本発明においては、着色剤という用語は実際に見える色および／または蛍光などの別の光学的性質を与える材料を含んでいる。着色剤は典型的には総量で全組成物の1重量%乃至10重量%含まれる。

広く言えば、着色剤はインク組成物に実質的に溶解する染料と、インク組成物中に必要ならば適当な分散剤の働きによって微粒子状に分散する顔料の二つに分

類することができると考えられる。顔料は、多くの種類、例えば、ピグメントレッド57:1、ピグメントレッド52:2、ピグメントレッド48:2、ピグメントブルー15:3、ピグメントグリーン7、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー13、ピ

(7)

グメントホワイト6、ピグメントブラック7のなかから選択できる。厳密ではないがそのような顔料の例を挙げると、CIBA社のIrgaliteシリーズの、Rubine L4, Bordeaux CM, Red 2BP, Blue LG, Green GLN, Yellow B3RおよびYellow LBGや、Tioxide RHD6 (Tioxide社)、Special Black 250 (Degussa社)がある。

本発明のインク組成物は、また、必要に応じて、1種またはそれ以上の非主要成分、例えば界面活性剤、レベリング添加剤、光重合開始剤安定剤、濡れ剤および顔料安定剤を含むことができる。後者には、例えば特に高分子量ブロック共重合体の形のポリエステル、ポリウレタン、またはポリアクリレートが挙げられ、典型的には顔料の2.5重量%乃至100重量%添加される。Disperbyk 161または162 (BYK Chemie社)またはZeneca社のSolsperseが適当な例である。適当な光重合開始剤安定剤としては、EP-A-0465039に開示されているものが挙げられる。

適当な界面活性剤としては、非イオン系のものが望ましく、例えばFluorad FC 430 (3M社)が挙げられる。そのような界面活性剤は(添加されるならば)全組成物の0.1重量%から10重量%含まれることが望ましい。

本発明の組成物は有機溶剤が実質的に含まれないか完全に含まれないことが望ましい。したがって、組成物の有機溶剤含有率は全組成物重量の10%未満であることが望ましく、より望ましくは5%未満、さらに望ましくは1%未満、最も望ましくは0.1%未満である。

以下に、限定されない実施例により本発明を詳述するが、百分率で表されている量は全て全組成物中の重量百分率である。ここでの百分率は同様に特に明記しない限り全組成物中の重量百分率である。

実施例1

イソボルニルアクリレート	50.0
エトキシトリメチロールプロパントリアクリレート	27.5
プロポキシルネオペンチルグリコールジアクリレート	15.0
ピグメントブルー15:3	3.0
高分子量超分散剤	0.5
2-エチルアントラキノン (光重合開始剤)	3.7

(8)

フッ素系界面活性剤	<u>0.3</u>
	100%

実施例 2

エトキシネオペンチルグリコールジアクリレート	93.0
ピグメントブラック 7	2.5
高分子量ブロック共重合体分散剤	0.5
2-エチルアントラキノン (光重合開始剤)	3.7
フッ素系界面活性剤	<u>0.3</u>
	100%

実施例 3

エトキシトリメチロールプロパントリアクリレート	28.0
イソボルニルアクリレート	64.7
ピグメントブラック 7	2.5
高分子量ブロック共重合体分散剤	0.5
イソプロピルチオキサントン (光重合開始剤)	1.0
2-ベンジル-2-ジメチルアミン-1-(4モルフォリノフェニ) ブタン-1-オン (光重合開始剤)	0.5
4-フェニルベンゾフェノン (光重合開始剤)	1.0
(2-エチル) レキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート (開始助剤/相乗剤)	1.5
フッ素系界面活性剤	<u>0.3</u>
	100%

実施例 4

ポリエチレングリコールジアクリレート	5.2
2(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート	50.2
エトキシトリメチロールプロパントリアクリレート	30.0
ピグメントブラック 7	2.5
高分子量ブロック共重合体分散剤	0.5

(9)

アクリルアミノ開始助剤	7.0
イソプロピルチオキサントン（光重合開始剤）	2.5
2-ベンジル-2-ジメチルアミン-1-（4モルフォリノフェニ） ブタン-1-オン（光重合開始剤）	1.0
4-フェニルベンゾフェノン（光重合開始剤）	1.0
フッ素系界面活性剤	<u>0.3</u>
	100%

実施例 5

イソボルニルアクリレート	40.0
2(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート	20.0
プロポキシシルネオペンチルグリコールジアクリレート	10.0
エトキシトリメチロールプロパントリアクリレート	22.5
ピグメントレッド48:2	3.0
高分子量ブロック共重合体分散剤	0.5
2-エチルアントラキノン（光重合開始剤）	3.7
フッ素系界面活性剤	<u>0.3</u>
	100%

これらの例を詳細に見れば、これらの実施例の変形も、また他の例も、添付した請求項で限定されている本発明の範囲の中で全てこの技術分野における熟練者であれば理解されるであろう。

(10)

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1998年3月17日(1998. 3. 17)

【補正内容】

化によって十分な可撓性と強度を持つ膜を形成する適当な単量体を見い出さなければならぬという問題がある。

この問題は、本発明の、アルコキシまたはポリアルコシアクリレート単量体と光重合開始剤と着色剤とを含有する紫外線硬化型インクの考案によって解決された。

極性成分と重合性単量体を含有する紫外線硬化性インクジェット用インクはEP-A-0465039に開示されている。しかしながら、これは前述の要求を満たしていない。このインクは、静電プロセスによりインクを導くいわゆる連続ヘッドを用いるため、極性成分を含んでいる。さらに、この印刷法に使用できるとされる単量体や低重合体の多くは重大な健康上と安全上の問題をはらんでいる。したがって、EP-A-0465039に開示されたインクに使用されている極性材料と粘度調整剤を用いないことが、環境と毒性の見地からは極めて望ましいことである。

同様の非極性インクは、EP-A-0465309と関連するEP-A-0540203にも開示されている。両者とも単官能価および多官能価アクリレート単量体を用いようとしている。エトキシ化された単官能価と三官能価（二官能価を除く）物が詳述されている。これらの文献には、また、インクが、二官能価物を70重量%まで適宜含有でき、また、10重量%まで三官能価物を適宜含有できることが記載されている。単量体を用いた別の組成物がUS-A-4303924に記載されているが、これは不活性雰囲気での適用が要求されるとされている。

US-A-5270368には、少量のエトシアクリレート単量体を含有するプリント回路基板用の紫外線硬化型フォトリソレジストが開示されている。

このように、低毒性および／または低刺激性で高品位印刷が可能な低粘度の放射線硬化性インクジェット組成物を開発する必要が未だ残されている。

前記の諸問題を解決し、前記の目的に合致する新形態のインクが考案された。すなわち、本発明の一つは、全組成物の80重量%乃至95重量%の多官能価アルコキシおよび／または多官能価ポリアルコシアクリレート単量体と、光重合開始

(11)

剤とを含有する放射線硬化性インクジェット組成物を提供するものである。

特許請求の範囲

1. 全組成物の80重量%乃至95重量%の多官能価のアルコキシおよび／または多官能価のポリアルコシアクリレート単量体と、光重合開始剤とを含有する放射線硬化性インクジェット組成物。
2. 光重合開始剤を全組成物の1重量%乃至10重量%含有する請求項1の組成物。
3. さらに着色剤を含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
4. 着色剤を全組成物の1重量%乃至10重量%含有する請求項3の組成物。
5. 着色剤が顔料を含む請求項3または請求項4の組成物。
6. アクリレート単量体が、ジ-またはトリ-アクリレートを含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
7. アクリレート単量体が、エトキシ化、ポリエトキシ化、プロポキシ化、および／またはポリプロポキシ化物を含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
8. さらに光重合開始剤を含有する前記いずれかの請求項記載の組成物。
9. 光重合開始剤がアミンまたはアミノベンゾエート光重合開始剤を含有する請求項8の組成物。
10. さらに界面活性剤を含有する上記のいずれかの請求項の組成物。

11. 界面活性剤を全組成物の0.1重量%乃至10重量%含有する請求項10の組成物。
12. 界面活性剤が非イオン系界面活性剤を含有する請求項10または請求項11の組成物。
13. 有機溶剤を総量で全組成物の10重量%未満、好ましくは5重量%未満、さらに好ましくは1重量%未満、特に0.1重量%未満含有する上記のいずれかの請求項の組成物。
14. 圧電プリントヘッドおよび上記のいずれかの請求項の組成物からなるインクを具備するプリンタを用いるインクジェット印刷方法。

(12)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/GB 97/00449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 270 368 A (LENT BRUCE A ET AL) 14 December 1993 cited in the application ---	1
A	EP 0 540 203 A (DOMINO PRINTING SCIENCES PLC) 5 May 1993 cited in the application see abstract ---	1-14
A	EP 0 465 039 A (DOMINO PRINTING SCIENCES PLC) 8 January 1992 cited in the application see abstract ---	1-14
A	US 4 303 924 A (YOUNG JR AINSLIE T) 1 December 1981 cited in the application see abstract ---	1-14
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 May 1997		Date of mailing of the international search report - 6. 06. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 qpo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Miller, A

(13)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int. Patent Application No. PCT/GB 97/00449
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 11219 A (PERSTORP AB ;SOERENSEN KENT (SE)) 27 April 1995 see abstract see page 8, paragraph 5 -----	1

(14)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(information on patent family members)

Int onal Application No

PCT/GB 97/00449

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5270368 A	14-12-93	NONE	
EP 0540203 A	05-05-93	DE 69215835 D	23-01-97
		DE 69215835 T	03-04-97
		JP 5214280 A	24-08-93
		US 5275646 A	04-01-94
EP 0465039 A	08-01-92	DE 69106952 D	09-03-95
		DE 69106952 T	24-05-95
		JP 5214279 A	24-08-93
		US 5275646 A	04-01-94
US 4303924 A	01-12-81	NONE	
WO 9511219 A	27-04-95	AU 8007994 A	08-05-95

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU

